

Capítulo 1

Introdução

As pesquisas a respeito de sistemas constituídos por partículas sólidas têm adquirido grande importância nas últimas décadas. Em parte, esta busca provém do interesse científico em se compreender as origens dos comportamentos não convencionais que os chamados **sistemas granulares** apresentam. Contudo, a principal causa deste crescimento no volume de estudos reside na grande variedade de aplicações industriais nas quais se inserem os materiais granulares, dentre os quais citam-se alguns de indiscutível importância tecnológica, tais como areia, cascalho, minérios, catalisadores, sais, cimentos, fertilizantes, cereais, farinhas, pílulas etc. Mesmo em indústrias que produzem e distribuem apenas materiais fluidos, os meios granulares estão presentes no interior de equipamentos essenciais, tais como reatores de leito fixo ou fluidizado, colunas recheadas para destilação ou absorção de gases, filtros etc.

Para o setor de petróleo e gás natural, em especial, a importância do estudo de sistemas granulares inicia-se no campo da geologia, em áreas como prospecção de jazidas e avaliação de campos petrolíferos, tanto terrestres quanto submarinos, e se estende a etapas posteriores do processo de produção. Durante a perfuração de um poço, por exemplo, a ação das perfuratrizes provoca a formação de areia e cascalho que, juntamente com o fluido auxiliar de perfuração, devem ser carregados (bombeados) para a superfície através de *risers*. A presença de sólidos pode provocar abrasão em equipamentos e até mesmo a obstrução de dutos, o que acarreta em graves prejuízos. Portanto, necessita-se de um conhecimento profundo das propriedades fluidodinâmicas destes materiais para a realização de projetos de equipamentos eficientes e seguros.

Na etapa de produção de petróleo e gás, os gradientes de pressão impostos na matriz porosa de um reservatório durante a extração do material orgânico podem provocar altas tensões de cisalhamento, ocasionando riscos de ruptura das rochas e de uma conseqüente e indesejável formação de material arenoso. A previsão das condições

em que tal ruptura venha a ocorrer é uma tarefa crucial para se tentar evitá-la. Caso ela ocorra, a remediação deve ser rápida e eficaz para que se evitem grandes prejuízos, o que também exige o conhecimento das propriedades do material granular produzido.

O gás natural extraído de certos reservatórios pode conter, em sua composição, altas concentrações de enxofre, hidrogênio, nitrogênio, entre outros elementos. A remoção destas impurezas pode ser efetuada através de técnicas cromatográficas, com o uso de sólidos granulares adsorventes, tais como carvão ativo ou zeólitas. Este tipo de processo é geralmente realizado em colunas de leito fixo ou móvel. Para que se compreendam os fenômenos de transporte que ocorrem em tais leitos, o que é indispensável para o projeto e para a manutenção dos equipamentos, além das propriedades termodinâmicas dos sólidos e gases envolvidos, deve-se conhecer a distribuição espacial das partículas e dos interstícios por onde escoam os gases durante o processo.

Outra etapa da produção de petróleo na qual os sistemas granulares têm grande importância é o refino, especialmente para a produção de gasolina de alta qualidade e devidamente enquadrada nos padrões impostos pela legislação. Processos de hidrogenação para redução da concentração de compostos aromáticos, por exemplo, são realizados através de catálise heterogênea. A aplicação mais importante de partículas catalisadoras ocorre, porém, no processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado, conhecido como processo FCC (acrônimo de *Fluidized Catalytic Cracking*), pelo qual frações pesadas do petróleo são utilizadas para a obtenção de gasolina. Além da operação propriamente dita, o armazenamento e a regeneração das partículas de catalisador (que sofrem desativação durante o processo pela formação de coque) são exemplos que demonstram a intensa presença de meios granulares no refino de petróleo.

Uma potencial utilização de sistemas granulares, também diretamente ligada ao setor de petróleo e gás, é o armazenamento de gás natural veicular (GNV) por meio da adsorção em sólidos. O processo convencional de armazenamento, que consiste na compressão do gás, requerer altas pressões de operação. Isto resulta em grandes custos, tanto na construção dos tanques de combustível, que necessitam ter alta resistência

mecânica, quanto no processo de reabastecimento. Além disto, altas pressões acarretam riscos à segurança, além de restringir a flexibilidade quanto ao formato dos tanques. No caso do armazenamento por adsorção, além da redução de custos e de riscos, as menores pressões necessárias à sua operação permitem a conformação de um tanque de modo que o espaço interno do automóvel seja mais bem aproveitado. A atual desvantagem da adsorção, frente à compressão, é a sua menor eficiência volumétrica de armazenamento (definida como a razão entre o máximo volume de gás armazenado, nas condições normais de temperatura e pressão, e o volume do tanque). Entretanto, esta desvantagem vem sendo suplantada através do desenvolvimento de materiais granulares com cada vez maiores capacidades de adsorção.

Os exemplos apresentados nos últimos parágrafos atestam a importância do estudo de sistemas granulares para o setor de petróleo e gás. Os comportamentos destes materiais diferem sensivelmente daqueles usualmente observados em fluidos. Uma característica importante que os distingue dos sistemas ditos atômicos ou moleculares é a ocorrência de dissipações locais de energia mecânica. Isto acontece porque cada partícula constitui um sistema termodinâmico próprio, capaz de armazenar energia internamente. Assim, parte da energia mecânica de um par de partículas em colisão pode ser armazenada, seja na forma de energia térmica (aumento na temperatura), seja pela modificação da estrutura interna das partículas (através de deformações plásticas, fraturas ou abrasão superficial, por exemplo). Colisões deste tipo, denominadas inelásticas, provocam o repouso de um sistema granular inicialmente em movimento, caso nenhuma energia cinética extra a ele for cedida. Ao contrário, em sistemas atômicos e moleculares, há apenas colisões elásticas, de modo que a energia mecânica de um sistema isolado se conserva.

A dissipação local de energia implica em algumas peculiaridades. Os perfis de escoamento de grãos, por exemplo, desviam-se fortemente daqueles observados em fluidos. Outra implicação interessante é a instabilidade causada na densidade de um sistema. O número médio de colisões por unidade de tempo é maior em regiões nas quais as partículas estão mais próximas umas das outras, ou seja, naquelas de maior densidade. Isto causa uma maior taxa de dissipação de energia cinética em tais regiões,

provocando nelas uma queda de pressão. Pelo gradiente assim estabelecido, grãos fluem das regiões mais dispersas para as mais densas, causando um aumento ainda maior na sua densidade.

Outra importante causa de comportamentos não usuais em sistemas granulares é a possibilidade de ações coletivas entre as partículas. Fenômenos como formação de arcos e domos, empilhamento, avalanches e segregação de misturas são exemplos destes chamados “efeitos coletivos”. Um fenômeno interessante ocorre, por exemplo, quando um leito de partículas de diferentes tamanhos é submetido a vibrações mecânicas. Neste caso, as partículas maiores tendem a se concentrar no topo do leito. Tal fenômeno de segregação, cujas causas ainda não estão completamente elucidadas, é conhecido como “Efeito Castanha-do-Pará” (*Brazil Nuts Effect*, em inglês). Sua denominação decorre de um exemplo pitoresco: ao se retirar a tampa de uma lata de castanhas sortidas, é comum se deparar com uma grande quantidade de castanhas-do-pará no topo da mistura, fato provavelmente acarretado por vibrações ocorridas durante o transporte do produto.

Devido aos fatores expostos, o estudo teórico de sistemas granulares é ainda bastante deficiente. A aplicação de conceitos teóricos tradicionais, tais como a Teoria do *Continuum*, a Teoria da Plasticidade Não-Associativa, a Teoria Cinética ou a Teoria de Campos Médios, é aceitável apenas em casos especiais. Conceitos teóricos mais recentes, como o de Criticalidade Auto-Organizada, por exemplo, têm sido empregados com sucesso relativo. Entretanto, os crescentes avanços na tecnologia da computação fazem da **simulação computacional** uma bem-sucedida ferramenta empregada no estudo de meios granulares. A princípio, pode-se dividir os métodos de simulação mais utilizados em duas categorias: métodos contínuos e métodos discretos.

Os métodos contínuos, que recebem a denominação genérica de Fluidodinâmica Computacional ou CFD (da expressão inglesa *Computational Fluid Dynamics*), devido ao seu emprego tradicional na simulação de fluidos, são aqueles nos quais a modelagem do sistema granular é baseada na mecânica do contínuo. Nestes métodos, admite-se que o meio granular é um *continuum* e realizam-se, segundo os princípios físicos de conservação, os balanços locais de massa, energia, momento linear, carga elétrica etc.

Obtêm-se, assim, equações diferenciais parciais que relacionam entre si as variações locais e temporais destas grandezas. Tais equações são denominadas fenomenológicas, pois são independentes das propriedades dos materiais envolvidos. Para que sejam resolvidas, no entanto, necessita-se de relações entre tais propriedades, descritas através das chamadas equações constitutivas. Entre elas estão equações de estado dos materiais, equações de relação tensão-deformação, leis de transporte etc. No caso de sistemas granulares, inserem-se os efeitos de interação entre as partículas em tais equações constitutivas. Efeitos coletivos, no entanto, não são facilmente susceptíveis a este tipo de abordagem, o que torna os métodos contínuos impróprios para descrever alguns comportamentos importantes de meios granulares. Além disto, a hipótese do *continuum* pode ser drástica para muitos materiais formados por partículas sólidas.

Nos métodos de simulação discretos, os sistemas granulares são modelados de forma mais realista, como conjuntos de partículas individuais que interagem entre si e com o ambiente. Estes métodos são baseados nas técnicas de simulação molecular, que vêm sendo desenvolvidas desde a década de 1950 e utilizadas na simulação de sistemas atômicos e moleculares. As principais técnicas, cujos conceitos básicos serão discutidos oportunamente no texto da tese, são o método de Monte Carlo e a Dinâmica Molecular. Ambas têm sido utilizadas, nos últimos anos, para a simulação de sistemas granulares. Embora métodos desta natureza demandem grande esforço computacional, há vários motivos que justificam o seu uso. Um deles é a possibilidade de investigar propriedades de sistemas físicos de difícil manipulação experimental, como aqueles submetidos a condições drásticas de temperatura e pressão, por exemplo. Por outro lado, mesmo em sistemas de tratamento mais simples, as simulações computacionais discretas são úteis porque tornam factível a observação de fenômenos em escalas de tempo e distância muito reduzidas, que de outra forma poderiam permanecer despercebidos. Além disto, os métodos discretos podem ser empregados para avaliação de certas hipóteses físicas e aproximações matemáticas empregadas na obtenção de modelos teóricos. Por estes motivos, simulações desta natureza são freqüentemente chamadas de “experimentos computacionais”.

O método de **Monte Carlo** tem como objetivo o cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas em equilíbrio. Segundo um dos postulados da Termodinâmica Estatística, conhecido como princípio da ergodicidade, a média temporal de uma determinada propriedade pode ser substituída pela sua média em um ensemble, ou conjunto estatístico, que é a reunião de todos os estados quânticos acessíveis a um determinado sistema. Em geral, a quantidade de estados é extremamente grande (no limite da mecânica clássica, o número de estados de um ensemble torna-se infinito). Assim sendo, necessita-se de um método com o qual se calcule a média de uma propriedade em um ensemble sem a necessidade de avaliar todos os seus estados. Definidos os potenciais de interação das partículas entre si e com o ambiente, o método de Monte Carlo possibilita uma amostragem conveniente de estados, de modo que cada um deles se apresente na amostra com a devida probabilidade e, por isto, a média calculada de uma propriedade de interesse seja representativa da sua média no ensemble.

Diferentemente do Método de Monte Carlo, a **Dinâmica Molecular** é uma técnica de simulação computacional adequada ao estudo do comportamento de sistemas em estado transiente. Tal técnica consiste em se traçar as trajetórias de todas as partículas de um determinado sistema ao longo do tempo, o que é efetuado através da integração das equações de movimento correspondentes à 2ª Lei de Newton. Para tanto, necessita-se apenas de modelos que forneçam as forças com as quais as partículas interagem entre si e com o ambiente. No caso de sistemas atômicos e moleculares, os modelos mais freqüentemente utilizados são a Lei de Coulomb (forças eletrostáticas) e aqueles que representam as chamadas forças de van der Waals, como o modelo de Lennard-Jones, por exemplo.

Dinâmica Granular é a denominação recorrentemente utilizada para se referir à simulação dinâmica de meios granulares. Os métodos empregados, neste caso, se distinguem das técnicas de Dinâmica Molecular por meio dos modelos de força de interação utilizados e pelas escalas de espaço e tempo envolvidas. No caso de sistemas granulares, como já foi mencionado, há dissipação local de energia durante as colisões,

o que não ocorre em sistemas microscópicos. Portanto, os modelos de interação utilizados em Dinâmica Granular devem levar em consideração tal dissipação.

Em 1979, independentemente dos estudos de Dinâmica Molecular, já difundidos na época, Cundall e Strack propuseram um método de simulação dinâmica de meios granulares baseado em um modelo para as forças de contato entre as partículas. Tal modelo leva em consideração forças elásticas de repulsão, forças de atrito estático e dinâmico, além de forças de dissipação viscosa. Os próprios autores denominaram-no “Método de Elementos Distintos”. Tal método começou a se difundir fortemente no meio científico no início da década de 1990 e passou a ser também referido como “Método de Elementos Discretos”, em oposição aos métodos de simulação baseados na modelagem da mecânica do contínuo. O DEM (acrograma de *Distinct Element Method* ou *Discrete Element Method*), como ficou conhecido, é hoje a ferramenta mais utilizada na simulação computacional de sistemas granulares.

Esta tese de doutorado tem como objetivo o aprimoramento das técnicas de Monte Carlo e de Dinâmica Granular para aplicação na simulação de sistemas granulares de interesse para a Engenharia Química, especialmente para o setor de petróleo e gás. Convém ressaltar que a aplicação tecnológica imediata de tais métodos não é a intenção primordial do trabalho, mas sim o desenvolvimento de ferramentas computacionais e a obtenção de resultados que contribuam para o esclarecimento de importantes fenômenos ocorrentes em sistemas granulares.

A primeira parte do trabalho, que corresponde a um prosseguimento de estudos anteriores realizados pelo autor e por seus orientadores, consiste na utilização do Método de Monte Carlo para a obtenção de propriedades estruturais de leitos de partículas aleatoriamente compactados. Em trabalhos anteriores, empregou-se o Método de Monte Carlo para simular sistemas compostos por esferas rígidas confinadas em recipientes cilíndricos e cônicos. As distribuições locais de fração de vazios calculadas para os leitos simulados apresentaram as características observadas experimentalmente por outros pesquisadores. Além disto, foi possível prever o efeito “castanha-do-pará” em misturas de esferas de diferentes tamanhos. Naquela ocasião, mencionou-se que um

passo importante no aprimoramento do Método de Monte Carlo para a simulação de sistemas granulares seria a modelagem de partículas não-esféricas, o que ainda não havia sido realizado. Este passo é contemplado no presente trabalho e as suas intrínsecas dificuldades são abordadas no decorrer do texto. Com isto, conseguiu-se obter resultados inéditos, referentes à influência da forma geométrica das partículas sobre a compactação de leitos de partículas monodispersas e sobre a segregação de misturas binárias. Um artigo contendo a descrição do método e parte dos resultados obtidos foi publicado em periódico internacional (ABREU, C.R.A.; TAVARES, F.W.; CASTIER, M. Influence of particle shape on the packing and on the segregation of spherocylinders via Monte Carlo simulations. **Powder Technology**, v. 34, p. 167 - 180, ago. 2003).

A segunda parte da tese diz respeito ao Método de Elementos Distintos e constitui, pelo que se sabe, o passo inicial para a sua utilização no campo da Engenharia Química do Brasil. Neste sentido, desenvolveu-se uma metodologia completa para a aplicação do método a sistemas tridimensionais formados por partículas esféricas, reunindo-se informações que estão dispersas na literatura e concebendo-se formulações independentes para determinados detalhes sobre os quais não se foi capaz de encontrar informações suficientes. Além disto, propuseram-se aprimoramentos, principalmente no que concerne ao método de solução das equações do movimento das partículas, o que resultou em um expressivo aumento de precisão e eficiência. A partir da metodologia desenvolvida, implementou-se um programa computacional que permite a aplicação do DEM a uma vasta gama de sistemas. Tal programa foi, então, utilizado para a obtenção de resultados sobre a formação de leitos aleatórios de esferas, sobre a segregação de misturas binárias de partículas de diferentes tamanhos (Efeito Castanha-do-Pará) e sobre o escoamento de partículas durante a descarga de equipamentos como silos e tremonhas. Cabe destacar que a ênfase principal desta segunda parte da tese não reside na tentativa de elucidação de uma ou outra questão da área de sistemas granulares, mas sim na inserção do Grupo de Termodinâmica da Escola de Química em um campo de pesquisas bastante promissor, o que se julga ter sido logrado com êxito.

Com respeito à estrutura do texto ora apresentado, opta-se por uma divisão em sete capítulos e três apêndices. O segundo capítulo contém uma sucinta revisão da

literatura a respeito de métodos discretos para a simulação computacional de sistemas granulares. No terceiro capítulo, apresentam-se os principais fundamentos do Método de Monte Carlo e descrevem-se as características próprias de sua aplicação aos sistemas considerados neste trabalho, juntamente com as formulações e algoritmos desenvolvidos para cálculo de propriedades de interesse dos mesmos. Em seguida, o quarto capítulo se destina à exposição dos resultados obtidos a partir da aplicação do Método de Monte Carlo e a discussões a seu respeito. No quinto capítulo, descreve-se detalhadamente a metodologia desenvolvida para implementação do Método de Elementos Distintos. O sexto capítulo, por sua vez, tem como objetivo a apresentação de resultados obtidos através do programa implementado, relativos aos sistemas mencionados no parágrafo anterior. O sétimo e último capítulo destina-se às conclusões da tese e a sugestões para trabalhos futuros. O primeiro apêndice é complementar ao Capítulo 3 e se destina à descrição de um algoritmo empregado no cálculo de certas propriedades dos sistemas simulados. No segundo apêndice, discute-se um modo simples de aplicação do DEM ao estudo de sistemas sólido-fluido. Por fim, o terceiro apêndice contém uma análise da colisão frontal entre duas partículas, o que será útil na definição de parâmetros do DEM.